

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE FILM

Publication number: JP10123714

Publication date: 1998-05-15

Inventor: MINAMI YOSHITAKA; TANAKA YOJI

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: **G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; G03F7/085;
H05K3/06; H05K3/18; G03F7/004; G03F7/027;
G03F7/033; G03F7/085; H05K3/06; H05K3/18; (IPC1-
7): G03F7/085; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033;
H05K3/06; H05K3/18**

- European:

Application number: JP19960282300 19961024

Priority number(s): JP19960282300 19961024

Report a data error here

Abstract of JP10123714

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a superior plating resistance, etching soln. resistance and chemical resistance by incorporating a specified nitrogen-contg. heterocyclic compd., a thermoplastic org. high molecular compd., a photopolymerizable compd. having an ethylenic unsatd. group and a photopolymn. initiator. **SOLUTION:** This photosensitive resin compsn. contains a nitrogen-contg. heterocyclic compd. represented by the formula, a thermoplastic org. high molecular compd., a photopolymerizable compd. having an ethylenic unsatd. group and a photopolymn. initiator. In the formula, R<1> is a halogen, 1-3C alkyl, cyano or nitro, R<2> is a 1-12C alkyl which may have a substituent, (m) is an integer of 0-4 and (n) is an integer of 1-3. An org. solvent such as methyl ethyl ketone or methyl cellosolve is added to this photosensitive resin compsn. and the top of a body to be processed or a filmlike substrate is coated with the resultant soln. and dried.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-123714

(43)公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/085		G 0 3 F 7/085
7/004	5 1 2	7/004 5 1 2
7/027	5 0 2	7/027 5 0 2
7/033		7/033
H 0 5 K 3/06		H 0 5 K 3/06 J

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-282300

(22)出願日 平成8年(1996)10月24日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 南 好隆

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 田中 庸司

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

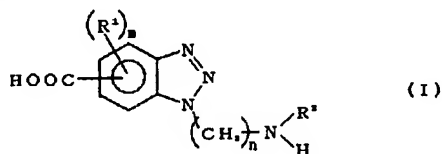
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及び感光性フィルム

(57)【要約】

【課題】 下地金属との密着性を向上し、めっきもぐりが少なく、かつ、保存時の安定性に優れた感光性樹脂組成物及び感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 (a)一般式 (I)

【化1】



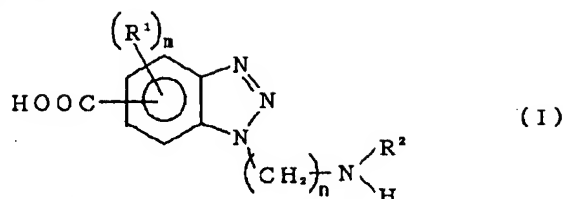
組成物の層及びフィルム状支持体を有してなる感光性フィルム。

(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

(b)熱可塑性有機高分子化合物、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(d)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物並びにこの感光性樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式(I)

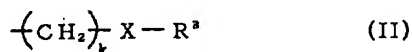


(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

(b)熱可塑性有機高分子化合物、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(d)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(I)におけるR²の置換基を有する炭素数1～12のアルキル基が、一般式(II)

【化2】



(式中、kは1～12の整数であり、Xは-O-又は-S-を示し、R³は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～14のアリール基を示す)である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2項記載の感光性樹脂組成物の層及びフィルム状支持体を有してなる感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物及び感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂組成物は、印刷配線板用基板(以下単に基板という)に溶剤を含有した液体皮膜として塗布され次いで、加熱乾燥によって含有溶剤が除かれ乾燥皮膜とされ、その後活性光に画像的に露光され現像されてフォトレジスト像とされている。しかし近年、その低作業性、大気汚染性、低歩留りを改善するために、フィルム状支持体、乾燥された感光性樹脂組成物層(以下単に感光層と言う)、必要に応じて用いられる保護フィルム層からなる感光性樹脂組成物積層体(以下単に感光性フィルムと言う)が用いられるようになってきた。感光性樹脂組成物としては、未露光部がアルカリ水溶液によって除去(現像)される所謂アルカリ現像型と有機溶剤によって除去(現像)される所謂溶剤現像型の両者が知られている。

【0003】感光性フィルムの使用方法是感光性フィルムから保護フィルム層がある場合はこれを取り除いて感光層と支持フィルム層とからなる積層体にした後、その

【化1】

感光層が基板に接するように加熱圧着(ラミネート)する。次いでネガフィルム等を用いて画像的に露光を行った後、炭酸ソーダ水、1,1,1-トリクロロエタン等の所定の現像液を用いて未露光部を除去(現像)しフォトレジスト像を形成する。この形成されたフォトレジスト像をマスクとして基板の金属表面をエッチングあるいはメッキによる処理を行い次いでフォトレジスト像を水酸化ナトリウム水溶液、塩化メチレン等の所定の剥離液を用いて剥離し、印刷配線板等が製造される。

【0004】上記の工程中、基板の金属表面のエッチングあるいはメッキによる処理に対してフォトレジスト像は、マスクとして十分な耐性を有していなければならない。エッチング処理は、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムの水溶液を用いて基板の表面層をなしている金属(通常は銅)を除去する工程である。まためっき処理に用いるめっき液の種類は数多くあり、半田めっき、硫酸銅めっき、金めっき、ニッケルめっき、ピロリン酸銅めっき等がある。めっきは、いずれも高濃度の薬品溶液中で電流を流すので、エッチング処理と比較して、かなりきびしい処理といえる。

【0005】この種の感光性樹脂組成物及び感光性フィルムは特開昭52-94388号公報、特開昭52-130701号公報、特開昭53-128688号公報、特開昭50-147323号公報等に開示される。金属との接着性を改善する添加剤を含有する感光性樹脂組成物は特開昭50-9177号公報に1,2,3-ベンゾトリアゾール等の-NH-含有の複素環化合物、特開昭55-65203号公報にインダゾール又はその誘導体、特開昭55-65202号公報にフタラゾン又はその誘導体がそれぞれ開示されている。

【0006】しかし、従来用いられている密着促進剤では、添加量の増加に伴い、フォトレジストの感度低下、解像度の悪化、現像・剥離後の銅面の色やけ、剥離後のエッチング速度の遅延化、メッキ不良等の新たな問題が発生するため、実際には添加量に制限があり、従来の添加量では、線幅の狭い配線パターンの部分での密着性は充分とはいえない。また、米国特許第4,680,249号明細書では、カルボキシベンゾトリアゾールが用いられているが、このものの自身の溶解性の問題から分散が悪く、十分な効果が得られない。また、この問題の解決のために特開平2-33148号公報ではカルボキシベンゾトリアゾールと2級アルキルアミンとアルデヒド類

から合成される化合物の使用が開示されているが、金属への密着性が弱く、金めっき、ヒロリン酸銅めっき等のめっきとして非常に強い処理を行うとレジスト膜のはがれ、持ち上がり、めっきのもぐり（レジストの下にめっきが析出する現象）等が発生する。

【0007】

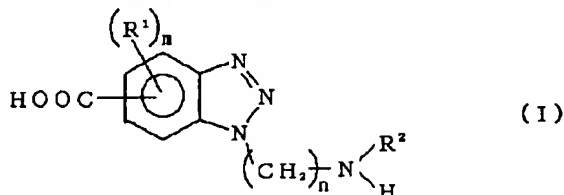
【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、優れた耐めっき性、耐エッチング液性、耐薬品性を有する感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項

2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果に加えて、より耐めっき性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果に加えて、より取扱性、作業性に優れた感光性フィルムを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)一般式(I)

【化3】

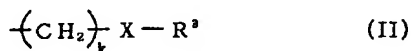


(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

(b)熱可塑性有機高分子化合物、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(d)光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、一般式(I)におけるR²の置換基を有する炭素数1～12のアルキル基が、一般式(II)

【化4】



(式中、kは1～12の整数であり、Xは-O-又は-S-を示し、R³は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～14のアリール基を示す)である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層及びフィルム状支持体を有してなる感光性フィ

ルムに関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物には、上記の一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物が含有される。一般式(I)においてR²で示される置換基を有する炭素数1～12のアルキル基における置換基としては、例えば、炭素数1～12のアルコキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ナフトキシ基等)、フェノキシアルコキシ基、ポリアルキレンオキシ基、ポリアルキレングリコール基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、ビニル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

【0011】本発明における(a)一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物として、具体的には、表1及び表2に示すもの等が挙げられる。

【0012】

【表1】

表 1

No.	COOH の位置	R¹	R¹の 位置	m	n	R²
1	5	-	-	0	1	プロピル基
2	5	-	-	0	1	2-エチルヘシル基
3	5	-	-	0	1	2-ヒドロキシエチル基
4	4	-	-	0	1	プロピル基
5	5	-	-	0	1	4-フェニルブチル基
6	4	-	-	0	1	3-クロロプロピル基
7	5	-	-	0	1	3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル基
8	4	-	-	0	1	3-(2-(プロポキシ)エトキシ)プロピル基
9	4	-	-	0	1	3-(2-フェノキシエトキシ)プロピル基

【0013】

【表2】

表 2

No.	COOH の位置	R ¹	R ¹ の 位置	m	n	R ²
10	5	—	—	0	1	2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)エチル基
11	5	—	—	0	1	ビニルメチル基
12	5	メチル基	4	1	1	プロピル基
13	5	シアノ基	4	1	1	ヘキシル基
14	5	ニトロ基	4	1	1	ドデシル基
15	5	—	—	0	3	プロピル基
16	5	塩素原子	4	1	1	プロピル基
17	5	—	—	0	1	-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₂ CH ₃

【0014】本発明における(b)熱可塑性有機高分子化合物は、特に制限はないが、感光性フィルムとして、それぞれの現像液に可溶なフィルム付与性の高分子量体が好ましい。例えば、溶剤現像型としてはメタクリル酸の共重合体で重量平均分子量が2~40万のビニル共重合体、アルカリ現像型としては、カルボキシ基含有量が17~50モル%、重量平均分子量が3~40万の線状共重合体等が挙げられる。ビニル共重合体に用いられるビニル重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、 α -メチルスチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、カルボキシ基を有するビニル共重合体としてはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、けい皮酸、イタコン酸、マレイン酸等があげられる。

【0015】本発明における(c)エチレン基を有する光重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多価アルコールのポリアクリレート又はポリメタクリレート、トリメチルプロパントリグリシジルエーテルのアクリル酸又はメタクリル酸との付加物、ビスフェノールAエピクロヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物等のエポシアクリレート、無水フタル酸-ネオペンチルグリコール-アクリル酸の1:1:2(モル比)の縮合物等の低分子不飽和ポリエステル、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2価アルコール、2価アルコールのアクリル酸又はメタ

クリル酸のモノエステル等を反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物、2,2,2',2'-テトラキス(ヒドロキシルメチル)-3,3'-オキシジプロパノールと6-ヘキサリド付加物との縮合物とアクリル酸とのエステル化物等が用いられる。

【0016】本発明における(d)光重合開始剤としては、例えば、キノン系化合物(2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,2-ベンズアントラキノ、2,3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、1,4-ナフタキノ、9,10-フェナントラキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ等)、芳香族ケトン系化合物(ベンゾフェノン、ミヒラーケトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等)、ベンゾイン化合物、(ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン)、ベンゾインエーテル(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等)などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット又はトリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン等との組み合わせ系も使用できる。

【0017】本発明の感光性樹脂組成物中には、現像性やめつき性を向上させる点から、さらに(e)有機ハロゲン化合物を含有させることができる。(e)有機ハロゲン化合物としては、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、1,1,1-トリクロロエタン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、塩化メチレン、四臭化炭素、ヨードホルム、1,1,2,2-テトラブロモエタ

ン、ペンタブロモエタン、トリブロモアセトフェノン、ビスー（トリブロモメチル）スルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、塩化ビニル、塩素化オレフィン等が挙げられる。炭素-ハロゲン結合強度の弱い脂肪族ハロゲン化合物、特に同一炭素上に2個以上のハロゲン原子が結合している化合物とりわけ有機ブロム化合物が好ましい。トリブロモメチル基を有する有機ハロゲン化合物が一層好ましい結果をあたえるが、トリブロモメチルフェニルスルホンが好ましい。また、本発明の感光性樹脂組成物には、公知の染料、可塑性、連鎖移動剤、顔料、難燃剤、安定剤、密着性付与剤等を必要に応じて添加することもできる。

【0018】本発明における（a）一般式（I）で表される含窒素複素環式化合物の使用量は、（a）成分、（b）成分、（c）成分及び（d）成分の総量が100重量部として、0.001～2重量部の範囲とすることが好ましく、0.05～1.0重量部の範囲とすることがより好ましい。また、感光性樹脂組成物中に（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分（ただし、有機溶剤を除く）を含む場合には、上記の（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分及び（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分の総量が100重量部として、上記の範囲とすることが好ましい。

（a）一般式（I）で表される含窒素複素環式化合物の使用量が、0.001重量部未満であると、耐めっき性、接着力等の向上の効果が不充分となる傾向があり、2重量部を超えると、感光性フィルムとしての他特性、例えば、剥離性、感度等が低下する傾向がある。

【0019】本発明における（b）熱可塑性有機高分子化合物の使用量は、（a）成分、（b）成分、（c）成分及び（d）成分の総量が100重量部として、30～90重量部の範囲とすることが好ましい。また、感光性樹脂組成物中に（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分（ただし、有機溶剤を除く）を含む場合には、上記の（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分及び（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分の総量が100重量部として、上記の範囲とすることが好ましい。

（b）熱可塑性有機高分子化合物の使用量が、30重量部未満であると、コールドフローを起こし、樹脂がフィルム端面からしみ出す等の傾向があり、90重量部を超えると、感度が不足する傾向がある。

【0020】本発明における（c）エチレン基を有する光重合性化合物の使用量は、（a）成分、（b）成分、（c）成分及び（d）成分の総量が100重量部として、10～70重量部の範囲とすることが好ましい。また、感光性樹脂組成物中に（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分（ただし、有機溶剤を除く）を含む場合には、上記の（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分及び（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分の総量が100重量部として、上記の範囲とすることが好ましい。

成分の総量が100重量部として、上記の範囲とすることが好ましい。

（c）エチレン基を有する光重合性化合物の使用量が、10重量部未満であると感度が不足する傾向があり、70重量部を超えるとコールドフローを起こし、樹脂がフィルム端面からしみ出す等の傾向がある。

【0021】本発明における（d）光重合開始剤の使用量は、（a）成分、（b）成分、（c）成分及び（d）成分の総量が100重量部として、0.5～10.0重量部の範囲とすることが好ましく、1.0～5.0重量部の範囲とすることがより好ましい。また、感光性樹脂組成物中に（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分（ただし、有機溶剤を除く）を含む場合には、上記の（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分及び（e）有機ハロゲン化合物等のその他の成分の総量が100重量部として、上記の範囲とすることが好ましい。

（d）光重合開始剤の使用量が、0.5重量部未満の場合は、感光層に活性光線を照射して硬化させる際、硬化が充分に進行しない傾向があり、10.0重量部を超える場合は、感光性樹脂層の活性光線に対する感度が高すぎるために、解像度が低下したり、安定性が低下したりする傾向がある。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物は、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、塩化メチレン等の有機溶剤を加えて溶液とできる。本発明の感光性樹脂組成物は、溶液状態で被処理物上に塗布され、乾燥して用いられるかあるいはフィルム状支持体上に塗布、乾燥して使用できる。

【0023】本発明の感光性フィルムは、例えば、感光性樹脂組成物の溶液をフィルム状支持体上に塗布し、乾燥して感光性フィルム（感光性樹脂組成物積層体）とすることができる。フィルム状支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が用いられる。必要に応じてフィルム状支持体の上に積層された感光性樹脂組成層の上に保護フィルムを積層してもよい。保護フィルムとしては、上記のフィルム状支持体として用いられる材料の他にポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が用いられる。

【0024】

【実施例】本発明を実施例により説明する。

製造例

以下に記した手順で熱可塑性有機高分子化合物（ポリマ（1）及びポリマ（2））を合成した。表3の配合に従って二種類のモノマ混合溶液400gを調整した。次に冷却器、温度計、滴下装置を備えた1リットルの4ツ口反応フラスコにトルエン250g、表2に従って秤量したモノマ溶液各400gのうち150gを入れ、窒素気流を通じ93℃に昇温した。次いで残りのモノマ250g、トルエン150g、アゾビスイソブチロニトリル

0.50gを混合し、溶解したものを3時間にわたって滴下した。滴下終了後更に7時間保温を続けた。この間フラスコの温度は93℃に保たれた。次にアゾビスイソブチロニトリル0.25gをトルエン75gに溶解したものを30分にわたり滴下した。滴下後4時間保温を続

けたものをトルエン75g、メチルエチルケトン75gで希釈したものをそれぞれポリマ(1)、ポリマ(2)とした。得られたポリマの特性を表4に示した。

【0025】

【表3】

表 3

	ポリマ(1)	ポリマ(2)
メタクリル酸メチル	96.5	75
アクリル酸エチル	2	2
メタクリル酸	-	23
ジメチルアミノエチルメタクリレート	0.5	-
アクリルアミド	1.0	-

(数字は重量%であり、総量は400gである)

【0026】

【表4】

表 4

	ポリマ(1)	ポリマ(2)
不揮発分(重量%)	38.3	39.0
ガードナ粘度(25℃)	Z ₃	Z ₂

【0027】比較例1～5及び実施例1～2

表5に示す配合で感光性樹脂組成物の溶液を製造した。

【0028】

【表5】

表 5

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2
ポリマ(1)	60	60	60	60	60	60	-
ポリマ(2)	-	-	-	-	-	-	60
A-TMPT *1	20	20	20	20	20	20	-
DPCA-60 *2	20	20	20	20	20	20	-
BPE-10 *3	-	-	-	-	-	-	40
ベンゾフェノン	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
ジメチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ピクトリアピュアブルー	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
メチルエチルケトン	30	30	30	30	30	30	30
アミノベンズチアゾール	-	0.086	-	-	-	-	-
1,2,3-ベンゾトリアゾール	-	-	0.086	-	-	-	-
BT-LX *4	-	-	-	0.086	-	-	-
F804S *5	-	-	-	-	0.086	-	-
F804EH *6	-	-	-	-	-	0.086	0.086

(数字は重量部を示す)

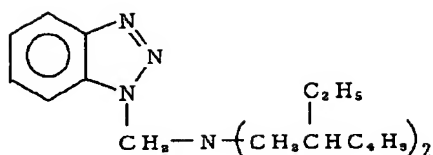
【0029】*1 新中村化学(株)製 トリメチロールアロバントリアクリレート

*2 日本化薬(株)製 2,2,2',2'-テトラキス(ヒドロキシメチル)-3,3'-オキシジプロパノールと6-ヘキサノリド付加物との縮合物とアクリル酸のエステル化物

*3 新中村化学(株)製 2,2-ビス((4-メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)アロバン

*4 城北化学(株)製 1-(N,N'-ジ-2エチルヘキシル)アミノメチル-ベンゾトリアゾール

【化5】

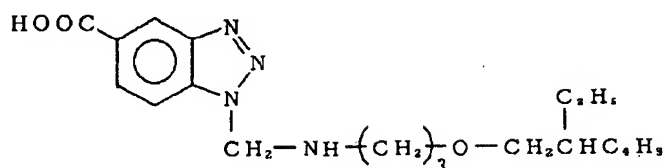
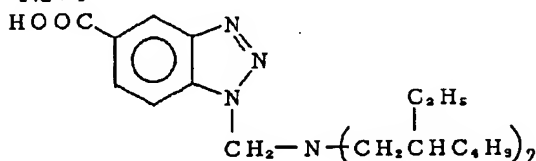


*6 千代田化学(株)製 1-(N-ヒドロ-N-3-(2-エチルヘキシルオキシ)-1-アロピル)アミノメチル-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸(前記表1でNo. 7の化合物)

【化7】

【0030】*5 千代田化学(株)製 1-(N,N'-ジ-(2-エチルヘキシル))アミノメチル-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸

【化6】



【0031】比較例6~10及び実施例3~4

比較例1~5及び実施例1~2で得られた感光性樹脂組成物の溶液を、厚み23μmの縦20cm、横15cmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルミラーR)にアブリケータを用いて乾燥後の膜厚が40μmとなるように塗布、乾燥し、厚み35μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性フィルムを得た。

【0032】銅はく(厚さ35μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である基板(日立化成工業株式会社製、商標MCL-ED-61)の銅表面を#800のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気流で乾燥した。次いで、基板を60℃に加温し、その銅面上に、比較例6~10及び実施例3~4で得られた感光性フィルムのポリエチレンフィルムを除去した後、感光性フィルムの感光性樹脂層が基板に接するように160℃に加熱しながら各々、別々の基板にラミネートした。これらの基板にネガフィルムを使用して、3kWの高圧水銀灯(オーク製作所製、商標フェニックス-3000)で10秒間50cmの距離で露光を行った。その後、比較例6~10及び

実施例3で得られた感光性フィルムを用いたものは、下記に示す<条件A>の条件で、実施例4で得られた感光性フィルムを用いたものは、<条件B>の条件でそれぞれ現像した。

【0033】<条件A>

現像液: 1,1,1-トリクロロエタン

現像液の温度: 20℃

現像液のシャワー圧: 1.0~1.5kgf/cm²

現像時間: 60秒(リンス含む)

<条件B>

現像液: 1重量%Na₂CO₃水溶液

現像液の温度: 30℃

現像液のシャワー圧: 1.5~2.0kgf/cm²

現像時間: 45秒(リンス含む)

【0034】以上のようにして得られたレジスト像を表6に示す条件によりめっきを行なった。

【0035】

【表6】

表 6

めっき工程	工 程 条 件
脱 脂	PC455 (ムテックス社)、20vol%に50℃で2分間浸漬
湯 洗	50℃で4分間浸漬
ソフトエッチ	過硫酸アンモニウム250g/lに室温で1.5分間浸漬
水 洗	室温で1分間浸漬
酸 洗 淨	10重量%硫酸水に室温で1分間浸漬
水 洗	室温で1分間浸漬
銅めっき	28℃、2.5A/dm ² で30分間
水 洗	室温で1分間、3槽を用いた
半田めっき	室温、2.5A/dm ² で20分間
水 洗	室温で1分間、3槽を用いた

【0036】めっき終了後、めっきもぐりの有無を目視で確認する目視テスト及び積水化学工業(株)製粘着テープをめっき後の基板に圧着し、基板に対して180°の方向にひきはがし、レジストのはがれの有無を確認するテープはくりテストを行ない、下記に示す評価基準で評価し、結果を表7に示した。

〔目視テスト〕

○：めっきもぐりなし（ライン際の変色なし）

△：一部にめっきもぐりあり（ライン際に断続して変色

あり）

×：全体にメッキもぐりあり

〔テープはくりテスト〕

○：レジストはがれなし

△：一部にはがれあり（ライン際に断続してレジストはがれあり）

×：全体にはがれあり

【0037】

〔表7〕

表 7

感光性フィルム	感光性樹脂組成物の溶液	目視テスト	テープ剥離テスト
比較例6	比較例1	×	×
比較例7	比較例2	×	×
比較例8	比較例3	△	△
比較例9	比較例4	△	○
比較例10	比較例5	△	○
実施例3	実施例1	○	○
実施例4	実施例2	○	○

【0038】表7の結果から、本発明の感光性樹脂組成物から得られるレジスト像は硫酸銅めっきに対して十分な耐性を有することが示される。

【0039】また、比較例6～10及び実施例3～4で得られた感光性フィルムの感光性樹脂組成物の層を基板に積層した状態で、30℃90RH%で3日間放置した後、それぞれ前記した＜条件A＞又は＜条件B＞の条件で現像し、現像後の銅表面の変色を下記の評価基準で、

目視にて観察し、感光性樹脂組成物の保存安定性を評価した。結果を表8に示した。

〔現像後の銅表面の変色〕

○：変色なし

×：現像残りによる変色あり

【0040】

〔表8〕

表 8

感光性フィルム	感光性樹脂組成物の溶液	現像後の銅表面の変色
比較例6	比較例1	×
比較例7	比較例2	×
比較例8	比較例3	×
比較例9	比較例4	×
比較例10	比較例5	○
実施例3	実施例1	○
実施例4	実施例2	○

【0041】以上から、本発明による感光性樹脂組成物は優れた安定性を有することが示される。

【0042】

【発明の効果】請求項1記載の感光性樹脂組成物は、優れた耐めっき性、耐エッチング液性、耐薬品性を有す

る。請求項2記載の感光性樹脂組成物は、請求項1記載の感光性樹脂組成物の効果に加えて、より耐めっき性が優れる。請求項3記載の感光性フィルムは、請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物の効果に加えて、より取扱性、作業性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/06
3/18

識別記号

F I

H05K 3/06
3/18

H
D